

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi KUSUDOU, et al.
 SERIAL NO: 10/620,465
 FILED: July 17, 2003
 FOR: POLYVINYL ACETAL AND ITS USE

GAU: 1713
 EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
 ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-214094	July 23, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
 Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
 MAIER & NEUSTADT, P.C.

 Norman F. Oblon
 Registration No. 24,618

Rohitha Jayasuriya
 Registration No. 50,385

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
 Fax. (703) 413-2220
 (OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月23日
Date of Application:

出願番号 特願2002-214094
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2002-214094]

出願人 株式会社クラレ
Applicant(s):

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01775AP00

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D129/14

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 楠藤 健

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 熊木 洋介

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 藤原 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インキまたは塗料用バインダー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、重合度が100～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 2】 α -オレフィン単位がエチレンである請求項1記載のインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 3】 ビニルアルコール系重合体がカルボン酸およびラクトン環を0.02～5モル%含有することを特徴とする請求項1または2記載のインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 4】 ビニルアセタール系重合体が、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、重合度が100～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をブチラール化して得られる、ブチラール化度が60～80モル%のビニルブチラール系重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載のインキまたは塗料用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、ビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニルアセタール系重合体は、ビニルアルコール系重合体をアルデヒド化合物を用い、酸性条件下でアセタール化することにより得られることが古くから知られている。ビニルアルコール系重合体は、通常、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位を有することから、該ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られるビニルアセタール系重合体は、これら2種類の单量体

単位に加え、ビニルアセタール単位を含む少なくとも3種類の单量体単位から構成される。近年、多種類のビニルアルコール系重合体が提案されるようになっていきことから、これらと種々のアルデヒドを組合わせることにより、多くの種類のビニルアセタール系重合体が知られるようになってきている。

【0003】

その中でも、ビニルアルコール系重合体とホルムアルデヒドから製造されるビニルホルマール系重合体、ビニルアルコール系重合体とアセトアルデヒドから製造されるビニルアセタール系重合体、およびビニルアルコール系重合体とブチルアルデヒドから製造されるビニルブチラール系重合体は、商業的に重要な位置を占めている。

【0004】

特に、ビニルブチラール系重合体は、自動車や建築物の窓ガラスの中間膜として用いられているだけでなく、セラミック成形用バインダー、感光性材料、インキ用分散剤などの種々の工業用分野において広く用いられている。工業用分野のうち、例えば、塗料の分野では、自動車用の塗料、焼付けエナメル、ショッッププライマー、ウォッシュプライマー、粘着剤ラッカー、タールまたはニコチン上の絶縁コート、プラスチック用の塗料、ニトロセルロースラッカー、ペーパーワニスなどに用いられている。また、包装材をプリントするのに用いられる印刷インキのバインダーとして、低溶液粘度のビニルブチラール系重合体が用いられている。この印刷インキは、有機質基体および無機質基体に対する粘着性が優れていことから、ポリオレフィンフィルム、金属箔、セルロースアセテートフィルム、ポリアミドフィルムおよびポリスチレンフィルムをプリントするのに適している。

【0005】

特に近年、印刷機は高速で運転されることが多いことから、印刷機の高速運転を実現するために、印刷インキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、かつ印刷により成形される塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいことが必要であるとされている。一般的に、印刷インキにおいて顔料含有率を高くするためには、その溶液粘度を低くすることが重要である。印刷インキの溶液粘

度を低くするためには、低重合度のビニルアセタール系重合体を使用することが考えられるが、完全けん化ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される低重合度ビニルアセタール系重合体を用いる場合には、ビニルアセタール系重合体の水溶液がゲル化しやすい、顔料含有率を高くすることができないなどの問題点があった。

【0006】

これらの問題点を解決する目的で、例えば、特定の加水分解度を有するビニルアルコール系重合体から製造されるビニルブチラール系重合体を用いる方法（特開平11-349889号公報）、1-アルキルビニルアルコール単位および1-アルキルビニルアセテート単位を有するビニルアルコール系重合体を原料としたビニルアセタール系重合体を用いる方法（特表2000-503341号公報）などが提案されている。しかしながら、これらの方法によって、上記の問題点についてある程度の改善効果は見られるものの、必ずしも満足すべき効果が得られているとは言いたい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインク分散性を有するインキまたは塗料を製造するのに適した、ビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、特定のビニルアルコール系重合体を原料にしたビニルアセタール系重合体を用いることで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、重合度が100～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーを提供する。

【0009】**【発明の実施の形態】**

本発明において、ビニルアセタール系重合体は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、重合度が100～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される。

【0010】

本発明においてビニルアセタール系重合体の製造に用いられるビニルアルコール系重合体（以下「PVA」と略記する）の重合度は100～700であり、130～600が好ましく、180～550がより好ましい。PVAの重合度が100未満の場合には、PVAの工業的に製造するのが困難になり、重合度が700を超えると、低溶液粘度でかつ高固体分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる。

【0011】

本発明において、PVAの重合度とは粘度平均重合度を意味し、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29) (1 / 0.62)$$

【0012】

本発明においてPVAのけん化度は80.0～99.99モル%であり、85～99.5モル%が好ましく、90～99モル%がさらに好ましく、92～98.5モル%が特に好ましい。けん化度が80モル%未満の場合には、低溶液粘度でかつ高固体分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる場合があり、けん化度が99.99モル%を超える場合には、PVAを製造するのが困難になる。

【0013】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAは、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有していることが必要である。 α -オレフィン単位の含有量は1.5～10モル%が好ましく、2～8モル%がさらに好まし

い。 α -オレフィン単位の含有量が1モル%に満たないと、低溶液粘度でかつ高固体分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる場合があり、15モル%を超える場合には、PVAの水溶性が低下したり、ビニルアセタール重合体を製造するのが困難になる場合がある。

【0014】

α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの炭素数10以下の直鎖状 α -オレフィンのほか、イソブテンなどの炭素数10以下の分岐状 α -オレフィンなどが挙げられる。これらの中でも、炭素数4以下の α -オレフィンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

【0015】

PVA中に含まれる α -オレフィン単位の量は、該PVAの前駆体である α -オレフィン単位を含有するポリビニルエステルのプロトンNMRのピークから求めることができる。すなわち、 α -オレフィン単位含有ポリビニルエステルをn-ヘキサン/アセトンで再沈精製を3回以上十分に行った後、80℃で減圧下に3日間乾燥を行うことにより作成された分析用のポリビニルエステルをDMSO-d6に溶解し、プロトンNMRを測定することにより求めることができる。例えば、 α -オレフィン単位としてエチレンを用いた場合には、DMSO-d6に溶解したサンプルを80℃で測定し、ビニルエステルの主鎖メチンに由来するピーク(4.7~5.2ppm)とエチレンおよびビニルエステルの主鎖メチレンに由来するピーク(0.8~1.6ppm)からエチレンの含有量を算出することができる。

【0016】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAは、カルボン酸およびラクトン環を0.02~5モル%含有していることが好ましい。カルボン酸およびラクトン環の含有量は、0.022~4モル%であることがより好ましく、0.024~3モル%であることがさらに好ましく、0.025~2モル%であることが特に好ましい。この場合、カルボン酸はそのアルカリ金属塩を包含し、アルカリ金属としてはカリウム、ナトリウムなどが挙げられる。

カルボン酸およびラクトン環の含有量が0.02モル%未満の場合には、低溶液粘度でかつ高固体分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる場合があり、5モル%を超える場合には、インキおよび塗料の固体分比率（顔料含有率）を高くした場合に粘度を低下させる効果が得られなかったり、インキおよび塗料の耐久性が悪化することがある。

【0017】

カルボン酸およびラクトン環を有するPVAの製法としては、①酢酸ビニルなどのビニルエステル系单量体とカルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する单量体とを共重合して得られたビニルエステル系重合体を、アルコールまたはジメチルスルホキシドなどの溶液中でけん化する方法、②メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸などのカルボン酸を含有するチオール化合物の存在下で、ビニルエステル系单量体を重合し、得られたビニルエステル系重合体をけん化する方法、③酢酸ビニルなどのビニルエステル系单量体を重合する際に、ビニルエステル系单量体およびビニルエステル系重合体のアルキル基への連鎖移動反応を起こし、高分岐ビニルエステル系重合体を得た後にそれをけん化する方法、④エポキシ基を有する单量体とビニルエステル系单量体との共重合体をカルボキシル基を有するチオール化合物と反応させた後、けん化する方法、⑤PVAとカルボキシル基を有するアルデヒド類とのアセタール化反応を行う方法などが挙げられる。

【0018】

ビニルエステル系单量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でもPVAを得る観点からは酢酸ビニルが好ましい。

また、カルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する单量体としては、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などに由来するカルボキシル基を有する单量体；アクリル酸またはその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸またはその塩、メタクリル酸メチル

、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド誘導体が挙げられる。

【0019】

PVA中のカルボン酸およびラクトン環の含有量はプロトンNMRのピークから求めることができる。すなわち、PVAをけん化度99.95モル%以上に再けん化し、十分にメタノール洗浄を行った後、90℃の温度で減圧下に2日間乾燥を行って分析用のPVAを作成し、PVAの製法に応じて以下の方法で求めることができる。

【0020】

上記①の場合、作成した分析用PVAをDMSO-d₆に溶解し、プロトンNMRを用いて60℃で測定する。アクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体などの単量体は、主鎖メチレンに由来するピーク（2.0 ppm）を用いて、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド、メタクリルアミド誘導体などの単量体は、主鎖に直結するメチル基に由来するピーク（0.6～1.1 ppm）を用いて、常法により含有量を算出できる。フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などに由来するカルボキシル基を有する単量体は、作成した分析用PVAをDMSO-d₆に溶解後トリフルオロ酢酸を数滴加え、プロトンNMRを用いて60℃で測定する。定量は4.6～5.2 ppmに帰属されるラクトン環のメチンピークを用いて常法により含有量を算出できる。

②および④の場合、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク（2.8 ppm）を用いてカルボン酸およびラクトン環の含有量を算出できる。

③の場合、作成した分析用PVAをメタノール-d₄/D₂O=2/8に溶解し、プロトンNMRを用いて80℃で測定する。末端のカルボン酸もしくはそのアルカリ金属塩のメチレン由来ピーク（下記の構造式1および構造式2）は2.2 ppm（積分値A）および2.3 ppm（積分値B）に帰属し、末端のラクト

ン環のメチレン由来ピーク（下記の構造式3）は2. 6 ppm（積分値C）、ビニルアルコール単位のメチン由来ピークは3. 5～4. 15 ppm（積分値D）に帰属し、下記の式を用いてカルボン酸およびラクトン環の含有量を算出する。なお、式中、△は α -オレフィンの変性量（モル%）を表す。

【0021】

カルボン酸およびラクトン環の含有量（モル%）

$$= 50 \times (A + B + C) \times (100 - \Delta) / (100 \times D)$$

【化1】

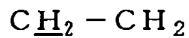
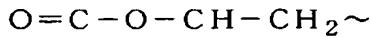
（構造式1）



（構造式2）



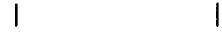
（構造式3）



⑤の場合、作成した分析用PVAをDMSO-d₆に溶解し、プロトンNMRを用いて60℃で測定する。アセタール部分のメチンに由来するピーク4. 8～5. 2 ppm（下記の構造式4）を用いて、常法により含有量を算出できる。なお、⑤の場合には、後述するアセタール化反応時にカルボン酸を導入してもよい。

【化2】

（構造式4）



（式中、Xは単結合または炭素数1～10のアルキル残基を表す。）

【0022】

本発明において用いられるPVAは、発明の効果を損なわない範囲であれば、

ビニルアルコール単位、 α -オレフィン単位、ビニルエステル単位および前述のカルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する单量体単位以外の单量体単位を含有していてもよい。このような单量体単位としては、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-ブロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-ブロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテルなどのヒドロキシ基含有のビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテルなどのアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する单量体；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類；酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有 α -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などに由来するスルホン酸基を有する单量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する单量体などの各種单量体に由来する单量体単位が挙げられる。これらの单量体単位の含有量は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。

【0023】

本発明において用いられるPVAは、前述のカルボン酸を有するメルカプタンを除く2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタンなどのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系单量体とエチレンとを共重

合し、得られたビニルエステル系共重合体をけん化することによって得られる末端変性物でもよい。

【0024】

ビニルエステル系単量体と α -オレフィン単量体との共重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合を行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒中で重合を行う溶液重合法が通常採用される。溶液重合法を採用して重合を行う際に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル)などのアゾ系開始剤、および過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化物系開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃～150℃の範囲が適当である。

【0025】

α -オレフィンとビニルエステル系単量体とを共重合させることによって得られたビニルエステル系重合体は、次いで、公知の方法にしたがって、アルコールまたはジメチルスルホキシド溶液中でけん化される。

【0026】

ビニルエステル系重合体をけん化するに際し、触媒として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質が用いられる。アルカリ性物質はビニルエステル単位に対するモル比で0.004～0.5で用いられるのが好ましく、0.005～0.05が特に好ましい。アルカリ性物質はけん化反応の初期に一括して添加してもよいし、あるいはけん化反応の途中で追加添加してもよい。

【0027】

ビニルエステル系重合体のけん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく、メタノールを用いるにあたり含水率を0.001～1重量%に調整するのが好ましく、0.003～0.9重量

%がより好ましく、0.005～0.8重量%が特に好ましい。

ビニルエステル系重合体をけん化する際に、ビニルエステル系重合体の濃度を10～70%にするのが好ましく、20～65%がより好ましい。けん化反応の温度は、5～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。けん化反応の時間は、5分間～10時間が好ましく、10分間～5時間がより好ましい。ビニルエステル系重合体のけん化を行う方法としては、バッチ法や連続法など公知の方法が適用可能である

【0028】

ビニルエステル系重合体をけん化することにより得られたPVAは、次いで洗浄に付される。

使用可能な洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、ヘキサン、水などが挙げられ、これらの中でもメタノール、酢酸メチル、水を単独でまたは混合液として用いるのが好ましい。

【0029】

洗浄液は、PVA100重量部に対して通常2～10000重量部の量で用いられるのが好ましく、3～3000重量部がより好ましい。洗浄時の温度は、5～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。洗浄の時間は、20分間～10時間が好ましく、1時間～6時間がより好ましい。PVAを洗浄する方法としてはバッチ法や向流洗浄法など公知の方法が適用可能である。

【0030】

上記の方法により製造された洗浄後のPVAは、公知の方法にしたがって、酸性条件下含水溶媒中でアセタール化され、ビニルアセタール系重合体が得られる。本発明において用いられるビニルアセタール系重合体はアセタール化度が45～80モル%であり、50～80モル%が好ましく、60～80モル%が特に好ましい。ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が45モル%に満たない場合には、アセタール化反応により得られる粉末状の反応生成物の回収が困難になる場合があり、あるいは低溶液粘度でかつ高固体分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になることがあり、この場合、印刷または塗装により形成された塗膜の耐久性に問題が生じることがある。ビニルアセタール系重合

体のアセタール化度が80モル%を超えると、ビニルアセタール系重合体の製造が困難になる場合がある。

【0031】

PVAをアセタール化する方法としては、例えば、a) 該PVAを水に加熱溶解して5～30%濃度の水溶液を調製し、これを5～50℃まで冷却した後、所定量のアルデヒドを加えて-10～30℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液のpHを1以下にしてアセタール化反応を開始する方法、b) 該PVAを水に加熱溶解して5～30%濃度の水溶液を調製し、これを5～50℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液のpHを1以下にした後-10～30℃まで冷却し、所定量のアルデヒドを加えてアセタール化反応を開始する方法などが挙げられる。

【0032】

アセタール化反応に要する時間は通常1～10時間程度であり、反応は攪拌下に行なうことが好ましい。また、上述した方法でアセタール反応を行った場合に、ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が上昇しない場合には、50～80℃程度の高い温度で反応を継続してもよい。

アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を濾過し、アルカリ水溶液で中和した後、水洗、乾燥することにより、目的とするビニルアセタール系重合体が得られる。

【0033】

アセタール化反応に用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシリアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。好ましいアルデヒド化合物の例は炭素数4以下のアルキルアルデヒド、およびベンズアルデヒドであり、特にブチルアルデヒドが好ましい。

また、必要に応じて、カルボン酸を含有するアルデヒド化合物を併用してもよい。

【0034】

アセタール化反応の際に使用される酸としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸やp-トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を中和するのに用いられるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物のほか、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン系化合物が挙げられる。

【0035】

本発明のインキまたは塗料用バインダーは、インキまたは塗料における含有量として好ましくは1～35重量%、さらに好ましくは5～25重量%の範囲で用いられる。インキおよび塗料は、例えば、5～25重量%の顔料、および5～25重量%のビニルアセタール系重合体のほか、溶媒を含んでいてもよい。

【0036】

インキまたは塗料に含まれる顔料としては、従来から公知のあらゆる有機または無機顔料が適している。また、用いられる溶媒としては、エチルアルコールなどのアルコール類や酢酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0037】

また、このようなインキまたは塗料において、上記した特定のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーは、エクステンダー樹脂、助剤などと組み合わせて使用することができる。また、上記ビニルアセタール系重合体は、単にインキの添加剤として使用することもできる。

【0038】

本発明のインキまたは塗料用バインダーを用いた場合には、該インキまたは塗料用バインダーを含む溶液に1種または2種以上の顔料を添加し、得られた顔料ペーストを混練した後に得られる溶液の粘度が、使用したビニルアセタール系重合体の粘度から予測される溶液の粘度よりも低く、従来公知のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いた場合と比較して、溶液の粘度を著しく低下させることができるという効果がもたらされる。このことは、インキまたは塗料の粘度を調整する際に使用されるワニスまたは溶媒の量を低減できることと、顔料の含有量を増加させることができることを意味

している。その結果、本発明のインキまたは塗料用バインダーは、最適の粘度のままで着色の程度を高くすることができ、あるいは着色の程度を変えずに粘度をより低くすることができ、インキおよび塗料に必要とされていた要求性能を満たすことができる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は特に断らない限り重量基準を意味する。

【0040】

[PVAの分析方法]

PVAの分析は、特に断らない限り JIS-K6726 に記載の方法にしたがって行った。

PVAに含まれる α -オレフィン単量体の量、カルボン酸およびラクトン環の含有量は、前述した方法にしたがって、500MHz のプロトンNMR測定装置 (JEOL GX-500) を用いて求めた。

【0041】

[ビニルアセタール系重合体の分析方法]

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度は、DMSO-d₆ に溶解したサンプルを 500MHz のプロトンNMR測定装置 (JEOL GX-500) を用いて求めた。

【0042】

合成例 (PVAの合成)

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口、開始剤の添加口およびディレー溶液の添加口を備えた 250L の加圧反応槽に酢酸ビニル 42.2kg、メタノール 107.5kg を仕込み、60℃に昇温した後 30 分間窒素ガスによるバブリングを行い系中を窒素置換した。次いで、反応槽の圧力が 0.18 MPa となるようにエチレンを導入した。開始剤として 2,2'-アズビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレニトリル) をメタノールに溶解して濃度 2.8g/L の溶液

を調製し、これに窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記反応槽の内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液340mlを注入し、重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を1000ml/hで連続的に添加して重合を実施した。5時間経過後、重合率が70%となつたところで、反応槽を冷却して重合を停止した。なお、重合時に反応槽の圧力が除々に低下するように操作し、重合が終了した時点で反応槽の圧力は0.02MPaまで低下した。重合を停止した後、反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行つた。次いで、重合後の反応液にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系重合体を70%含有するメタノール溶液を得た。

ビニルエステル系重合体を70%含有するメタノール溶液を用い、これに適当量のメタノール、水酸化ナトリウム10重量%を含有するメタノール溶液をこの順番で加え、40℃でけん化反応を開始した。なお、けん化反応開始時のビニルエステル系重合体の固形分濃度は55重量%であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加は攪拌下に行われ、水酸化ナトリウムの添加量はビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対するモル比で0.02であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加を開始して約2分後に得られたゲル化物を粉碎器にて粉碎し、40℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、白色のPVA固体を濾別した。得られたPVA固体に5倍量のメタノールを加え室温で3時間放置するという操作でPVA固体を洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心法により脱液したPVAを乾燥機に入れ、70℃で2日間放置して乾燥を行つた。このようにして得られたPVA（PVA-1）の分析値を表1に示す。

反応条件を種々変化させることにより、各種のPVA（PVA-2～PVA-18）を合成した。各PVAについてその分析値を表1に示す。

【0043】

【表1】

PVA 重合体	重合度	α -オレフィン (モル%)	けん化度 (モル%)	カルボン酸およびラクトン環 合計含有量(モル%)
PVA-1	200	エチレン	5.0	96.0
PVA-2	550	エチレン	5.0	97.3
PVA-3	200	エチレン	9.0	96.5
PVA-4	200	エチレン	5.0	99.5
PVA-5	130	エチレン	10.0	99.1
PVA-6	200	エチレン	5.0	91.5
PVA-7	200	ブロピレン	3.0	97.2
PVA-8	200	エチレン	12.0	97.3
PVA-9	200	エチレン	12.0	96.5
PVA-10	200	なし		96.0
PVA-11	550	なし		97.5
PVA-12	130	なし		99.1
PVA-13	200	エチレン	5.0	75.0
PVA-14	850	エチレン	5.0	97.8
PVA-15	850	なし		97.5
PVA-16	200	エチレン	20.0	95.8
PVA-17	70	エチレン	5.0	96.2
PVA-18	70	なし		95.7

【0044】

実施例1

(ビニルアセタール系重合体の合成)

540 g のPVA (PVA-1) を水6600 ml 中に投入し、攪拌下に90 ℃まで昇温して溶解させた後、30 ℃まで冷却し、ブチルアルデヒド272 g を添加して分散させた後0 ℃まで冷却し、20 %濃度の塩酸溶液1090 ml を添加し、反応を開始した。塩酸溶液の添加が終了してから、その反応溶液を3時間かけて30 ℃にまで加温し、そしてこの温度を更に2時間維持した。析出した粒状物を濾別してこれを水で十分に洗浄し、中和させるために、10 %水酸化ナトリウム溶液350 ml を得られた生成物の懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温した。さらに、水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去した後、生成物を乾燥した。得られたビニルアセタール系重合体 (VAP-1) の分析値を表2に示す。

(顔料分散液の粘度：カップ流出時間)

数種類の固形分濃度が異なるビニルアセタール系重合体（VAP-1）のエタノール溶液を調製し、これらの溶液の流出時間をDIN4mmカップ（DIN53211／23℃）で測定した後、流出時間が20秒になるように濃度を調節したビニルアセタール系重合体（VAP-1）のエタノール溶液400gを調製した。このエタノール溶液に顔料（Hostaperm Blue B 2G）100gを添加し、これらの混合物を均質化し、ガラスビーズを用いて30分間、冷却しながら練磨した。篩を用いてそのミルベースをビーズから分離した顔料分散液について流出時間をDIN6mmカップ（DIN53211／23℃）で測定した。その結果を表2に示す。

（顔料分散液中の顔料含有量）

カップ流出時間の測定に用いた顔料分散液についてその23℃におけるヘプラー粘度が10mPa・sとなるようにエタノールで希釈し、その溶液中に含まれる顔料含有量を算出した。その結果を表2に示す。なお、顔料含有量は、比較例1において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率（倍）で示した。

【0045】

実施例2～9

表1に示す重合度が200のPVA（PVA-1、PVA-3、PVA-4およびPVA-6～PVA-9）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表2に示す。

【0046】

比較例1～5

表1に示す重合度が200のPVA（PVA-1、PVA-10、PVA-13およびPVA-16）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アセタール化度 (モル%)	ビニルアセタール系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) ¹⁾
実施例 1	PVA-1	アカルバdehyド	68.5	VAP-1	10	2.9
実施例 2	PVA-3	アカルバdehyド	67.8	VAP-2	12	2.3
実施例 3	PVA-4	アカルバdehyド	66.2	VAP-3	13	1.9
実施例 4	PVA-6	アカルバdehyド	65.2	VAP-4	14	1.9
実施例 5	PVA-7	アカルバdehyド	71.5	VAP-5	18	1.4
実施例 6	PVA-8	アカルバdehyド	62.3	VAP-6	12	1.7
実施例 7	PVA-9	アカルバdehyド	60.8	VAP-7	13	1.4
実施例 8	PVA-1	アロビンアルdehyド	67.3	VAP-8	14	1.6
実施例 9	PVA-1	アカルバdehyド	56.2	VAP-9	16	1.7
比較例 1	PVA-10	アカルバdehyド	68.9	VAP-10	25	1.0
比較例 2	PVA-13	アカルバdehyド	68.8	VAP-11	22	1.0
比較例 3	PVA-16	— ²⁾	— ²⁾	VAP-12	— ²⁾	— ²⁾
比較例 4	PVA-10	アロビンアルdehyド	67.5	VAP-13	28	0.8
比較例 5	PVA-1	アカルバdehyド	41.2	VAP-14	26	0.9

1) 比較例1の顔料含有量に対する比率(倍)

2) PVAが水に不溶のため通常のアセタール化条件でアセタール化できず

【0048】

実施例10および比較例6

表1に示す重合度が550のPVA（PVA-2およびPVA-11）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アセタール化度 (モル%)	ビニルアセタール系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) ¹⁾
実施例 10	PVA-2	アカルバdehyド	66.9	VAP-15	16	2.8
比較例 6	PVA-11	アカルバdehyド	67.3	VAP-16	35	1.0

1) 比較例6の顔料含有量を1.0としたとき比率(倍)

【0050】

実施例11および比較例7

表1に示す重合度が130のPVA（PVA-5およびPVA-12）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間

、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表4に示す。

【0051】

【表4】

	PVA 重合体	アルギン酸 の種類	アセタール化度 (モル%)	ビニルアセタール系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) ¹⁾
実施例 11	PVA-5	アラルギン酸	62.5	VAP-17	12	1.6
比較例 7	PVA-12	アラルギン酸	63.0	VAP-18	18	1.0

1) 比較例7の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0052】

比較例8および9

表1に示す重合度が850のPVA（PVA-14およびPVA-15）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

	PVA 重合体	アルギン酸 の種類	アセタール化度 (モル%)	ビニルアセタール系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) ¹⁾
比較例 8	PVA-14	アラルギン酸	62.5	VAP-19	40	1.0
比較例 9	PVA-15	アラルギン酸	63.0	VAP-20	45	1.0

1) 比較例9の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0054】

比較例10および11

表1に示す重合度が70のPVA（PVA-17およびPVA-18）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表6に示す。

【0055】

【表6】

	PVA 重合体	アルデヒド の種類	アセタール化度 (モル%)	ビニルアセタール系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) ¹⁾
比較例 10	PVA-17	ブチアルデヒド	69.8	VAP-21	11	1.0
比較例 11	PVA-18	ブチアルデヒド	69.6	VAP-22	12	1.0

1) 比較例11の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0056】

表2～表6の結果から、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、重合度が100～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（実施例1～11）は、これらの条件を満たさないビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（比較例1～11）と比較して、顔料含有溶液の粘度が低い上、顔料分散液に含まれる顔料含有率が高いことが分かる。

【0057】

【発明の効果】

本発明のインキまたは塗料用バインダーからは、溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインキ分散性を有するインキまたは塗料を製造することができる。このようにして得られるインキまたは塗料は、印刷に用いられるインキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、印刷により形成された塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいなどの優れた特長を備えているので、高速で運転される印刷機に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインキ分散性を有するインキまたは塗料を製造するのに適した、ビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーを提供する。

【解決手段】 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、重合度が100～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーにより上記課題が解決される。

【選択図】 なし

特願 2002-214094

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津 1621 番地
氏 名 株式会社クラレ
2. 変更年月日 2003年 4月 22日
[変更理由] 名称変更
住 所変更
氏 名 岡山県倉敷市酒津 1621 番地
株式会社クラレ